

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-164240

(43)Date of publication of application : 16.07.1991

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

(21)Application number : 01-305650

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 24.11.1989

(72)Inventor : KURITA TOMOHARU

WADA TORU

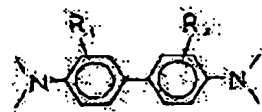
UNO KEIICHI

## (54) LAMINATED BODY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a laminate which has an excellent adhesive property and hardly curls itself by providing a film which comprises a polyimide resin or a polyamideimide resin wherein a specific amine residue having an imide or amide bonding is contained at least in a specific amount based on the whole amine residue, and a metal foil to be laminated on the film.

CONSTITUTION: The title laminated body is provided with a film which is essentially composed of a polyimide resin or a polyamideimide resin wherein an amide residue component of formula I forming an imide or amide bonding is contained at least 60mol% based on the whole amine residue, and a metal foil laminated on the film. In the formula R1 and R2 each are hydrogen or a 1-4C alkyl group, and they may be same each other. As a material to be used for containing an amine residue of the formula I, tolydine, tolydineisocyanate, etc., may be mentioned. When the content of the amine residue is less than 60mol%, curling of a metal laminate and etched product becomes great.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-164240

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 32 B 15/08

識別記号 庁内整理番号  
R 7148-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)7月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 積層体

⑯ 特 願 平1-305850

⑰ 出 願 平1(1989)11月24日

⑱ 発 明 者 栗 田 智 晴 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内

⑲ 発 明 者 和 田 通 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内

⑳ 発 明 者 宇 野 敬 一 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内

㉑ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

㉒ 代 理 人 弁理士 深見 久郎 外2名

明 開 書

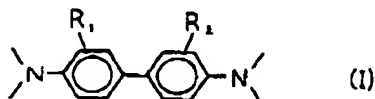
1. 発明の名称

積層体

2. 特許請求の範囲

(1) イミド結合またはアミド結合を形成した下記の構造式(1)のアミン残基成分が全アミン残基の60モル%以上含まれるポリイミド樹脂またはポリアミドイミド樹脂を主成分とするフィルムと、

前記フィルムの少なくとも一方の面の上に積層される金属箔とを有する、積層体。



(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素、または炭素数1-4のアルキル基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同じでもよい。)

(2) 前記フィルムが、低分子量エポキシ樹

脂を、ポリイミド樹脂またはポリアミドイミド樹脂/低分子量エポキシ樹脂の重量比で80/20-99/1含む、請求項1に記載の積層体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、たとえばフレキシブル配線基板等に用いることのできる、ポリイミド樹脂またはポリアミドイミド樹脂を主成分とするフィルムの片面または両面に金属箔を積層させた積層体に関するものである。

〔従来の技術〕

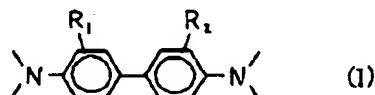
フレキシブル配線基板は、可塑性を付する印刷回路板であって、近年、電子回路の薄形化および高密度化の要請に応じて多用されてきている。

従来より工業的に用いられているフレキシブル配線基板の製造方法は、たとえばデュボン社製カプトンのようなポリイミドフィルムの片面または両面に金属箔としての銅箔を接着剤を介して、加熱、加圧下に貼り合わせポリイミドフィルム銅箔板とする方法である。しかしながら、この

方法では、銅箔とフィルムとの貼り合わせに使用  
する接着剤の耐熱性、電気的特性および機械的  
特性に制約を受けるため、耐熱性フィルムが本来有  
する耐熱性、電気的特性および機械的特性を発揮  
することができない。そこで、このような問題を  
解消する方法として、サブトラクティブ法や、セ  
ミアディティブ法またはフルアディティブ法と呼  
ばれる方法が検討されている。

サブトラクティブ法は、たとえばポリイミド前  
駆体であるポリアミド溶液のような耐熱性樹脂溶  
液を、銅箔の上に流延・塗布し、その後これを乾  
燥・硬化して銅箔被覆板としている。これらはそ  
のままあるいは貼り合わせてからエッチング加工  
され、フレキシブル配線基板として使用される。

セミアディティブ法またはフルアディティブ法  
と呼ばれる方法は、耐熱性樹脂フィルムの片面あ  
るいは両面に、蒸着、スパッタリング、イオンプ  
レーティング法などのような物理的な方法で、あ  
るいは浸漬めっきなどのような化学的な方法で、  
直接銅の回路を形成する方法である。



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$  は、水素、または炭素数 1  
〜4 のアルキル基であり、 $R_1$  と  $R_2$  は同じでも  
よい。)

また、この発明の被覆体におけるフィルムには、  
低分子量エポキシ樹脂が含まれていてもよく、そ  
の割合としては、ポリイミド樹脂またはポリアミ  
ドイミド樹脂/低分子量エポキシ樹脂の重量比で  
80/20〜99/1 が好ましい。

上記の構造式 (I) のアミン残基成分を含める  
ために使用する原料としては、たとえばトリジン、  
トリジンイソシアネートなどがある。このよう  
な原料を 60 モル% 以上になるように配合し重合  
させることによって、構造式 (I) のアミン残基  
成分が全アミン残基の 60 モル% 以上含まれるポ  
リイミド樹脂またはポリアミドイミド樹脂とする

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの従来の方法では、金属  
箔との接着性が低く、フレキシブル配線基板がフラ  
ットな平面を形成せず、カールして一方向側に  
湾曲してしまうという問題があった。さらに、セ  
ミアディティブ法やフルアディティブ法では、コ  
ストが高くなるという問題もあった。

この発明の目的は、金属箔とフィルムとの間の  
接着性が優れており、かつカールしにくい、フィ  
ルムと金属箔との被覆体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

この発明の被覆体は、イミド結合またはアミド  
結合を形成した下記の前記式 (I) のアミン残基  
成分が全アミン残基の 60 モル% 以上含まれるポ  
リイミド樹脂またはポリアミドイミド樹脂を主成  
分とするフィルムと、このフィルムの少なくとも  
一方の面の上に貼附される金属箔とを備えている。

(以下空白)

ことができる。

この発明において、前記式 (I) のアミン残基  
成分が含まれる量は、全アミン残基に対し 60 モ  
ル% 以上であるが、好ましくは 70 モル% 以上で  
ある。60 モル% 未満では、金属被覆板およびそ  
のエッチング加工品のカールが大きくなり、フレ  
キシブルプリント配線基板として、加工性および  
信頼性の面で好ましいものではなくなる。

この発明において、ポリイミド樹脂またはポリ  
アミドイミド樹脂を構成する他のアミン残基およ  
びカルボン酸残基は特に限定されるものではない。  
用いることできる原料の例として、以下に、アミ  
ン、イソシアネート、カルボン酸、酸酐水物およ  
び酸塩化物の形で列挙する。

アミン成分としては、p-フェニレンジアミン、  
m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジ  
フェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニ  
ルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホ  
ン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-  
ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2,

4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、3,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、およびヘキサメチレンジイソシアネートなどがある。

カルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ピロメリット酸無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3-クロロホルミル無水フタル酸、テレフタル酸二無水物、イソフタル酸二無水物、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、ダイマー酸、スチルベンジカルボン酸などがある。

これらの原料からこの発明に用いられるポリイミドまたはポリアミドイミド樹脂を製造する方法としては従来公知の方法を使用することができる。

定されるものではないが、たとえば $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の厚みの金属箔を用いることができる。また、金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔、スチール箔およびニッケル箔などを使用することができ、これらを真空した重合金属箔や亜鉛やクロムなどの他の金属で処理した金属箔を用いることもできる。

この発明において金属箔とフィルムを積層する方法としては、上述のように金属箔の上に樹脂の有機溶剤による溶液を塗工する方法がある。この塗工方法は特に限定されるものではなく、従来からよく知られている方法を適用させることができ、たとえばロールコート、ナイフコート、ドクターブレードコートなどにより塗工することができる。乾燥後の塗膜の厚みは $5\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ である。また、塗工および乾燥を複数回繰返し重ね塗りしてもよい。

この発明において金属箔とフィルムを積層させる他の方法として、たとえば、別のシート上に樹

脂が、アミン成分としてイソシアネートを用いる炭酸縮合法が好ましい。

重合溶媒としては、ニトロベンゼン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどを用いることができる。

この発明において樹脂を溶解するための溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどがある。希釈剤としては、アセトン、トルエン、キシレン、ソルベックス、m-クレゾール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを任意に用いることができる。

また、この発明においては、重合時に用いた溶液をそのまま用いて塗布することができる。また塗工性および乾燥性の面から考慮して、同じ溶媒あるいは他の溶媒を用いて希釈し塗工液を調製することもできる。

この発明において用いる金属箔の厚みは特に限

定の有機溶剤溶液を塗工し、これを適度に乾燥させた後、金属箔上に転写する方法がある。

塗工した樹脂含有樹脂層から溶剤を除去するには、通常 $50^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱する。また、溶剤を完全に除去せずに、樹脂層を外側になるように樹脂体を巻取り、巻取った状態で加熱して溶剤を除去することも可能である。この場合、溶剤除去の雰囲気としては、真空または窒素などの不活性ガス中であることが好ましい。

この発明において、フィルムの両面に金属箔を積層する方法としては、金属箔上にフィルムの樹脂溶液を塗工し、この上にさらに金属箔をラミネートする方法がある。このようなラミネーションは、塗工後、溶剤を完全に除去する前に行なうことが好ましい。通常、 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80\sim 150^\circ\text{C}$ で充分乾燥した後に行なう。ラミネートの方法としては、従来より知られている方法を適用させることができ、たとえばロールラミネーション、プレスラミネーショ

ンなどの方法を利用することができる。また、樹脂体を巻取った状態で加熱することによりラミネートしてもよい。

また、樹脂体中に残存する溶剤は、ラミネートした後に100〜300℃、好ましくは100〜200℃の温度でキュアすることにより樹脂中に気泡が発生することなく完全に除去することができる。

また、この発明においては、樹脂体のフィルムの特性、たとえば接着力、耐熱性、機械特性、電気特性、および耐腐蝕性を改良する目的で、他の樹脂や有機化合物、および無機化合物を混合させたり、あるいは反応させて併用してもよい。たとえば、エポキシ化合物、シリコン化合物、フッ素化合物のような樹脂や有機化合物、硬化剤、酸化チタン、および炭酸カルシウムなどの無機化合物をこの発明の目的を阻害しない範囲で併用することができる。この場合、これらの含有量は樹脂成分に対し1重量%〜30重量%が好ましい。  
【発明の作用効果】

同反応させた。得られたポリマーのNMP中での対数粘度は1.81であった。

2,4-TDI 0.02モルに対しTODIを0.08モル加えているので、得られたポリマー中の構造式(1)のアミン残基成分はほぼ80モル%である。

乾燥後の厚みが30μmとなるようにこのポリアミドイミド溶液を電解鋼箔上に流延塗布し、100℃で5分間加熱乾燥し、次いで直径20cmの鉄管に樹脂面が外側になるように巻付けて、200℃で3時間キュアした。

得られたフレキシブル印刷回路用配線基板のカールは、樹脂層を内側とする曲率半径15.2cmであり、実用上何ら支えない程度であった。

#### 比較例1

実施例1で用いた2,4-TDIおよびTODIの代わりに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いて、その他は実施例1と同様にしてポリアミドイミド樹脂溶液を作製し、フレキシブル印刷回路用基板を作製した。このフレ

キシブル印刷回路用基板のカールは、樹脂層を内側として曲率半径0.5cmであり、著しくカールしていた。

この発明の樹脂体は、このようにカールが低減され、優れた接着力を有するので、フレキシブル配線基板などの分野において幅広く有効に利用され得るものである。

#### 【実施例】

##### 実施例1

無水トリメリット酸0.1モル(19.2g)、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)0.02モル(3.5g)、およびトリレンジイソシアネート(TODI)0.08モル(21.2g)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)150g中に加え攪拌しながら、160℃まで1時間で昇温し、さらに160℃で5分

乾燥後の厚みが30μmとなるように、この樹脂溶液を電解鋼箔上に流延塗布し、100℃で5分間加熱乾燥し、次いで直径20cmの鉄管に樹脂面が外側になるように巻付けて、250℃で1時間、350℃で10分間キュアした。

##### 実施例2

得られたフレキシブル印刷回路用配線基板は、カールが全く発生していなかった。

乾燥後の厚みが15μmとなるように、35μmの電解鋼箔上に流延塗布し、100℃で5分間加熱乾燥した。このようにして得られた2枚の

乾燥後の厚みが15μmとなるように、35μmの電解鋼箔上に流延塗布し、100℃で5分間加熱乾燥した。このようにして得られた2枚の

##### 実施例3

実施例1で調製したのと同様の樹脂溶液を調製し、乾燥後の厚みが15μmとなるように、35μmの電解鋼箔上に流延塗布し、100℃で5分間加熱乾燥した。このようにして得られた2枚の

特開平3-164240(5)

銅箔板を、樹脂面同士が密着するように重ね合わせて、直径20cmの鉄筒に巻付け、200℃で3時間キュアした。得られた樹脂板は、樹脂面が完全に接着しており、エッチング後気泡等の発生は全く見られなかった。

#### 実施例4

実施例2において調製したのと同様の樹脂溶液を調製し、実施例3と同様にして銅箔樹脂板を作製した。得られた樹脂体は、樹脂面が完全に接着しており、エッチング後気泡等の発生は全く認められなかった。

#### 比較例2

無水トリメリット酸U、1モル、TODIO、0.5モル、および2,4-TDIO、0.5モルを、NMP150g中に加え、攪拌しながら160℃まで1時間で昇温し、さらに8時間反応させた。ポリマーの粘度は1.50であった。2,4-TDIO、0.5モルに対しTODIOを0.05モル添加しているので、上記の構造式(I)のアミン残基成分が全アミン残基のほぼ50モル%

である樹脂が得られた。

乾燥後の厚みが30 $\mu$ mとなるように、この溶液を35 $\mu$ mの電解銅箔上に塗布し、100℃で5分間指触乾燥し、次いで直径20cmの鉄筒に樹脂面を外側に付けて巻付け、200℃で3時間キュアした。

得られたフレキシブル銅箔板は、樹脂面を内側にして曲率半径6.5cm程度カールしており、実施例1に比べカールの度合いが大きかった。

特許出願人 東洋紡績株式会社

代理人 弁理士 深見久四郎

(ほか2名)

